PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnumn	ner: WO 95/22591
C11C 3/12	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2	4. August 1995 (24.08.95)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/00456

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 05 029.1

17. Februar 1994 (17.02.94) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE).

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TACKE, Thomas [DE/DE]; Hardtwaldallee 12, D-61381 Friedrichsdorf (DE). WIELAND, Stefan [DE/DE]; Starkenburgring 27, D-63069 Offenbach (DE). PANSTER, Peter [DE/DE]; Im Lochseif 8, D-63517 Rodenbach (DE). BANKMANN, Martin [DE/DE]; Karlsbader Strasse 39, D-63571 Gelnhausen (DE). BRAND, Reinhold [DE/DE]; Gustav-Adolf-Strasse 25, D-63450 Hanau (DE). MÄGERLEIN, Hendrik [DE/DE]; Am Eichbühel 28, D-61476 Kronberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD, SZ, UG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: HYDROGENATION OF UNSATURATED FATS, FATTY ACIDS OR FATTY ACID ESTERS

(54) Bezeichnung: HÄRTEN VON UNGESÄTTIGTEN FETTEN, FETTSÄUREN ODER FETTSÄUREESTERN

(57) Abstract

A process is disclosed for continuously hydrogenating unsaturated fats, fatty acids or fatty acid esters on a shaped catalyst in a solid bed. The reactants flow over the catalyst in the presence of a medium or solvent mixture in supercritical conditions. This leads to considerably improved activity and selectivity of the hydrogenation reaction compared with conventional trickle bed hydrogenation processes.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Härten von ungesättgten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett. Die Reaktanden werden in Gegenwart eines unter überkritischen Bedingungen stehenden Mediums oder Lösungsmittelgemisches über den Katalysator geleitet. Dies führt zu erheblich verbesserten Aktivitäten und Selektivitäten der Härtungsreaktion gegenüber konventionellen Rieselbetthärtungen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

4.2		GA	Gabon	MR	Mauretanien
AT	Osterreich	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
ΑÜ	Australien	GE		NE	Niger
BB	Barbados		Georgien	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn		Polen
BJ	Benin	Œ	Irland	PL	
BR	Brasilien	П	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumānien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
		LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CN	China	LU	Luxemburg	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DE	Deutschland			UA	Ukraine
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MG	Madagaskar	UZ	Usbekistan
FI	Finnland	ML	Mali		Vietnam
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	A IERINII

WO 95/22591 PCT/EP95/00456

1

Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett.

Nachwachsende Fette oder Öle tierischer oder pflanzlicher

10 Herkunft gehören zu den Triglyceriden. Sie bilden einen wesentlichen Bestandteil der menschlichen Ernährung. Freie Fettsäuren können durch Spaltung der Triglyceride in Fettsäuren und Glycerin gewonnen werden. Die Fettsäuren aus pflanzlichen oder tierischen Quellen haben Kettenlängen von 12 bis 30 Kohlenstoffatomen. Es handelt sich zumeist um ungesättigte Fettsäuren mit bis zu drei Doppelbindungen.

Die Doppelbindungen, insbesondere in dreifach ungesättigten

Fettsäuren, sind der Grund für die geringe thermische Stabilität und leichte Oxidierbarkeit der ungesättigten

20 Fettsäuren.

Mehrfach ungesättigte Fette sind für die menschliche Ernährung besonders wichtig, jedoch ist es häufig zur Verbesserung der Lagerstabilität und zur Verbesserung der Handhabbarkeit dieser Fette notwendig, die Doppelbindungen

- der mehrfach ungesättigten Fettsäuren selektiv bis auf eine Doppelbindung zu hydrieren. Man spricht dann von selektiver Härtung. Natürliche Fette liegen fast vollständig in der cis-isomeren Form vor. trans-isomere Fette sind physiologisch minderwertig. Sie stehen in Verdacht,
- 30 zusammen mit den durchgehärteten Fetten den Triglyceridbzw. Cholesterinspiegel des menschlichen Blutes zu erhöhen. Ziel der selektiven Härtung von Fetten ist es deshalb, die

Bildung von trans-Isomeren sowie die Bildung vollständig durchgehärteter Fette zu unterdrücken.

Für Anwendungen in der Industrie müssen die Doppelbindungen möglichst vollständig durch Hydrierung bei gleichzeitiger

5 Aufrechterhaltung des Säurecharakters der Fettsäuren entfernt werden. Diese vollständige Hydrierung der Doppelbindungen von Fettsäuren wird auch als Durchhärtung der Fettsäuren bezeichnet.

Der Sättigungsgrad von Fetten und Fettsäuren, d. h. ihr

10 Gehalt an noch verbliebenen Doppelbindungen, kann durch die Jodzahl Tgl-64 (Wijs-Methode) des A.O.C.S. bestimmt werden. Natürliche Fette weisen je nach dem Grad der Sättigung Jodzahlen zwischen 150 (Sojaöl) und 50 (Rindertalg) auf.

Fette und Fettsäuren werden vorwiegend noch chargenweise

15 bei Temperaturen von 100 - 300° C unter einem erhöhten

Wasserstoffdruck von 1 - 35 bar in Anwesenheit eines

geeigneten Katalysators hydriert. Hauptsächlich kommen

hierfür Nickelkatalysatoren in Form von feinverteiltem

Nickel entweder direkt oder auf Siliziumoxid als Träger in

20 Frage. Neben diesen Nickelkatalysatoren sind jedoch auch

Edelmetall-Trägerkatalysatoren für die selektive bzw.

vollständige Härtung von Fetten, Fettsäuren und

Fettsäureestern bekannt. Edelmetall-Trägerkatalysatoren

sind insbesondere für die kontinuierliche Härtung von

25 Fetten und Fettsäuren in Rieselbettreaktoren geeignet.

So beschreibt z. B. die DE 41 09 502 die kontinuierliche Härtung von Rohfettsäuren im Rieselbett an einem Palladium/Titanoxid-Katalysator. Die Reaktionsmedien werden dabei in Form eines 2-Phasen-Gemisches aus flüssigen 30 Fettsäuren und Wasserstoff-Gas am Festbettkatalysator zur Reaktion gebracht. Die Hydrieraktivität in diesem Verfahren läßt dabei nur Raumgeschwindigkeiten von 1,2 h⁻¹ zu und sollte im Interesse einer höheren Wirtschaftlichkeit

verbessert werden. Zudem hat sich gezeigt, daß die selektive Härtung im Rieselbett zur Bildung von trans-Isomeren neigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein

Verfahren zur kontinuierlichen Härtung von Fetten,
Fettsäuren oder Fettsäureestern anzugeben, welches eine
wesentlich verbesserte Hydrieraktivität aufweist. Das
Verfahren soll sowohl für die selektive Härtung von eßbaren
Fetten und Ölen mit geringer trans-Isomerenbildung geeignet
sein, als auch für die vollständige Härtung von Fetten und
freien Fettsäuren für technische Anwendungen.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zum kontinuierlichen Härten von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett gelöst, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fette, Fettsäuren oder Fettsäureester zusammen mit dem für die Härtung benötigten Wasserstoff und in Gegenwart eines überkritischen Mediums oder Lösungsmittels über einen Katalysator geleitet und dabei umgesetzt werden und daß anschließend die Fette, Fettsäuren oder Fettsäureester durch Entspannen vom überkritischen Medium bzw.

Lösungsmittel abgetrennt werden und damit als Reinsubstanz ohne Lösungsmittel vorliegen.

Uberkritische Lösungsmittel bzw. Medien werden in vielen
25 Bereichen der technischen Chemie als auch der
Nahrungsmittelchemie eingesetzt. Haupteinsatzgebiet
überkritischer Medien in der Nahrungsmittelchemie ist die
Extraktion bestimmter Nahrungsmittelkomponenten aus
natürlichen Rohstoffquellen. Bevorzugt wird dafür
30 überkritisches Kohlendioxid eingesetzt, welches sich durch
hohe Reinheit, gute Umweltverträglichkeit und relativ
geringe Kosten auszeichnet. Das Härten von Fetten,
Fettsäuren oder Fettsäureestern in überkritischen Medien
ist bisher noch nicht bekannt geworden.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu überraschend hohen Hydrieraktivitäten der eingesetzten Katalysatoren. Es hat sich gezeigt, daß die Hydrieraktivitäten gleichartiger Katalysatoren bei Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren 5 um den Faktor 10 bis 50 größer sein können als beim Einsatz in der konventionellen Rieselbetthärtung. Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße Verfahren eine geringere cis/trans-Isomerisierung auf.

Das Verfahren arbeitet besonders vorteilhaft bei Reaktions10 temperaturen zwischen der kritischen Temperatur $T_{Kr.}$ des Lösungsmittels und dem zehnfachen Wert, bevorzugt zwischen $T_{Kr.}$ und 7 · $T_{Kr.}$, und bei Drucken zwischen dem 0,8-fachen des Druckes $P_{Kr.}$ des Lösungsmittels am kritischen Punkt und 6 · $P_{Kr.}$, bevorzugt zwischen $P_{Kr.}$ und 4 · $P_{Kr.}$.

- 15 Geeignete Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind Aceton, Ammoniak, Butan, Kohlendioxid, Chloroform, Chlortrifluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlordifluormethan, Dichlorfluormethan, 1,2-Dichlortetrafluorethan, Ethan, Ethylmethylether, Methan, Stickstoffmonoxid, Distickstoff-
- 20 monoxid, n-Pentan, Propan, Schwefelhexafluorid, Trichlorfluormethan und Xenon. Durch binäre oder ternäre Gemische dieser Lösungsmittel können die Lösungseigenschaften an den zu lösenden Stoff angepaßt werden. Eine weitere Steigerung des Lösungsvermögens und der
- 25 Selektivität der Lösungseigenschaften überkritischer Lösungsmittel kann durch Zugabe geringer Mengen (bis ca. 2 Vol.%) sogenannter Modifikatoren erreicht werden. Als Modifikatoren eignen sich Alkohole (Methanol, Ethanol), Aldehyde, Ketone, Säuren, Kohlenwasserstoffe sowie
- 30 Fluor/Chlor-Kohlenwasserstoff und Wasser.

Besonders geeignet sind Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische, deren kritische Temperatur im Bereich zwischen
-120° C und 250° C liegt bei kritischen Drucken zwischen 20
und 200 bar und die eine Dichte am kritischen Punkt größer
35 als 0,1 g/cm³ aufweisen.

Bevorzugt eignen sich Kohlendioxid, Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, Propan und Pentan mit Dichten am kritischen Punkt zwischen 0,2 und 0,5 g/cm3. Sie weisen ein gutes Lösevermögen für organische Materialien auf. Unter 5 den Reaktionsbedingungen des Verfahrens nehmen die Dichten des überkritischen Lösungsmittels mit steigendem Druck im Reaktor deutlich zu. Dadurch verbessert sich ihr Lösungsvermögen weiter. Im Falle von Kohlendioxid verdoppelt sich zum Beispiel die Dichte von etwa 0,5 g/cm³ auf etwa 1 g/cm³ 10 bei Erhöhung des Druckes von P_{Kr} auf 5 · P_{Kr} (jeweils bei der kritischen Temperatur).

Die kritischen Temperaturen liegen zwischen -94° C für Stickstoffmonoxid und 196,5° C für Pentan und ermöglichen damit eine besonders schonende Behandlung von organischen

- 15 Materialien. Bevorzugt werden Kohlendioxid mit einer kritischen Temperatur von 31°C, einem kritischen Druck von 72,8 bar und einer kritischen Dichte von 0,467 g/cm³ sowie Distickstoffmonoxid mit einer kritischen Temperatur von 36,4° C, einem kritischen Druck von 71,5 bar und einer
- 20 kritischen Dichte von 0,452 g/cm³ eingesetzt. Die Löseeigenschaften von Kohlendioxid können durch Mischen mit Propan vergrößert werden (z.B. Mischung aus 75 Volumenanteilen Kohlendioxid und 25 Volumenanteilen Propan).

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle bekannten 25 Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden, also auch z. B. Nickel-, Platin-, Palladium-, Rhodium-, Ruthenium-Katalysatoren oder Kombinationen hiervon auf SiO2, Al2O3, TiO2, ZrO2, MgO, Aktivkohle oder auf Mischungen hiervon wie z. B. MgO x Al₂O₃. Besonders bewährt haben sich die

- 30 Platingruppenmetalle auf geformten Trägern. Die katalytische Aktivität kann durch Promotoren beeinflußt werden. So ist z. B. bekannt, daß Silber als Promotor für Nickel- und Palladium-Katalysatoren die Bildung von trans-Isomeren vermindert. In der Technik werden insbesondere
- 35 sulfidierte Nickelkatalysatoren eingesetzt.

Die Träger sollten eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, um eine gute Dispersion der Katalysatormetalle zu ermöglichen. Vorteilhaft sind spezifische Oberflächen zwischen 10 und 1000 m²/g. Besonders wichtig für das 5 erfindungsgemäße Verfahren ist auch die Porenstruktur der Träger. Sie sollten ein Gesamtporenvolumen zwischen 0,05 und 6,5 ml/g aufweisen, welches sich überwiegend aus Mesound Makroporen zusammensetzt. Mikroporen sind unerwünscht und sollten nur einen geringen Prozentsatz am Gesamtporen-10 volumen ausmachen.

Die Begriffe Mikro-, Meso- und Makroporen werden hier in Übereinstimmung mit den Definitionen der IUPAC verwendet. Gemäß diesen Definitionen umfassen die Porengruppen folgende Durchmesserbereiche:

15 Mikroporen: d < 2 nm

Mesoporen: $d = 2 \dots 50 \text{ nm}$

Makroporen: d > 50 nm

Meso- und Makroporen garantieren durch ihre großen
Porendurchmesser eine optimale Zugänglichkeit der auf ihren
20 Oberflächen abgeschiedenen katalytisch aktiven
Edelmetallkristalle für die Fett-, Fettsäure- bzw.
Fettsäureester-Moleküle. Unterstüzt wird diese
Zugänglichkeit durch die Tatsache, daß die verwendeten
überkritischen Lösungsmittel eine geringe Viskosität
25 aufweisen.

Der Gehalt an Platingruppen-Metallen auf dem Träger sollte zwischen 0,05 und 5 Gew.-% betragen, bevorzugt zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-%.

Die Platingruppen-Metalle müssen auf dem Träger fein
verteilt abgeschieden werden, um eine möglichst große
Metalloberfläche für den katalytischen Prozeß zur Verfügung
zu stellen. Ein Maß für die Größe der katalytisch aktiven
Metalloberfläche ist die Adsorption von Kohlenmonoxid. Sie

Katalysator errechnen.

sollte in Abhängigkeit vom Gehalt an Platingruppen-Metallen zwischen 0,05 und 5,0 ml CO/g der fertigen Katalysator-körper liegen. Wird vorausgesetzt, daß ein Edelmetallatom ein CO-Molekül adsorbiert und letzteres sich wie ein ideales Gas verhält mit einer angenommenen Projektionsfläche von 6,25 x 10⁻²⁰ m²/Molekül, so läßt sich aus den o.a. Werten eine aktive Oberfläche der Platingruppen-Metalle auf dem fertigen Katalysator von ca. 0,1 - 10 m²/g

- 10 Die Katalysatorträger können beliebig geformt sein.

 Geeignet sind insbesondere alle für Festbett-Katalysatoren
 bekannten Formen, also Kugeln, Zylinder, Hohlzylinder und
 Speichenräder sowie monolithische Katalysatorträger in Form
 von Wabenkörpern mit parallelen Strömungskanälen oder
- Schaumkeramiken mit einem offenen Porensystem. Die monolithischen Wabenkörper können durchgängig aus dem hochoberflächigen Trägermaterial bestehen (Vollkatalysator) oder aus einem inerten Tragkörper mit einer Beschichtung aus dem hochoberflächigen Trägermaterial aufgebaut sein (Beschichtungskatalysator).

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß verglichen mit konventionellen Verfahren kleinteilige Katalysatorträger als Schüttgut eingesetzt werden können, ohne daß der Druckabfall über das

- 25 Katalysatorbett zu groß wird. Dies wird durch die geringe Viskosität des überkritischen Lösungsmittels ermöglicht. Vorteilhaft können deshalb Katalysatorträger eingesetzt werden mit äußeren Abmessungen im Bereich zwischen 0,1 und 3,0 mm, insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 mm. Dadurch
- 30 lassen sich sehr hohe Katalysatoraktivitäten erzielen. Bevorzugt werden kugelförmige Träger verwendet.

Wegen der geringen Abmessungen der Katalysatoren weisen sie in der Schüttung eine sehr hohe geometrische Oberfläche relativ zum Gesamtvolumen der Schüttung auf. Dies kommt der

35 katalytischen Aktivität der Katalysatorschüttung zugute.

Weiter verbessert werden kann diese Aktivität, wenn die Platingruppenmetalle auf diesen Trägern in einer äußeren Schale von 10 - 40 µm aufgebracht sind. Die Schalen-imprägnierung ist besonders für die selektive Fetthärtung von Bedeutung. Sie verhindert nämlich, daß Fettmoleküle, die in das Innere des Katalysatorträgers hineindiffundiert sind, dort lange mit katalytisch aktiven Metallen in Berührung stehen und somit voll durchgehärtet werden. Für die vollständige Härtung von Fetten bzw. Fettsäuren können dagegen auch voll durchimprägnierte Katalysatorträger eingesetzt werden.

Als Katalysatorträger eignen sich verschiedene Materialien. Sie müssen allerdings die obengenannten Forderungen an ihre physikalischen Eigenschaften erfüllen und gegenüber den

- 15 Reaktionsmedien, insbesondere gegenüber den Fettsäuren, beständig sein. Bei der konventionellen Fetthärtung haben sich Aktivkohle, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminium/Silizium-Mischoxide, Bariumsulfat, Titanoxid, mit Titanoxid beschichtete Glasperlen und Ionenaustauscherharze
- 20 bewährt. Diese Trägermaterialien können auch im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. In optimaler Weise werden die genannten Forderungen aber von Organosiloxanamin-Copolykondensaten oder von polymeren, sekundären und/oder tertiären Organosiloxanamin-
- Verbindungen oder von Organosiloxan-Polykondensaten erfüllt. Diese Trägermaterialien werden in den deutschen Patentschriften DE 38 00 563 C1, DE 38 00 564 C1, DE 39 25 359 C1 und DE 39 25 360 C1 bzw. der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 42 25 978.1 beschrieben.
- 30 Platingruppenmetall-haltige Katalysatoren auf diesen Trägern werden in den Patentschriften DE 41 10 705 C1 und DE 41 10 706 C1 offenbart.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Hydrieren von Fetten,

35 Fettsäuren oder Fettsäureestern.

--

:. .

9

Figur 1 zeigt die schematische Darstellung der für die Beispiele benutzten Hydrierapparatur. (1) bezeichnet den Hydrierreaktor. Es handelt sich um ein 840 mm langes Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 15,7 mm.

- 5 Dieses Edelstahlrohr ist etwa auf halber Höhe mit einer Katalysatorschicht (2) von 10 - 30 mm Höhe befüllt. Oberund unterhalb der Katalysatorschüttung befinden sich Stopfen aus Quarzwolle. Sie trennen das eigentliche Katalysatorbett von Glasperlen, die das freie verbleibende
- 10 Volumen des Edelstahlrohres ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung auffüllen. Die Inertschüttung oberhalb der Katalysatorschüttung dient gleichzeitig zum Vermischen des überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels mit den Reaktanden.
- 15 Der Reaktor besitzt einen äußeren Mantel (3), der zur Einstellung der Reaktionstemperatur im Gegenstrom von Siliconöl als Heizmedium durchflossen wird. Diese Anordnung garantiert, daß der Temperaturgradient über das Katalysatorbett sehr gering ist.
- 20 Die für das Verfahren benötigten Medien werden dem Reaktor von oben zugeführt. Stickstoff wird lediglich zum Spülen des Reaktors vor und nach einer Hydrierung eingesetzt. Dem überkritischen Gemisch aus Wasserstoff, Kohlendioxid und gegebenenfalls Propan wird oberhalb des Reaktors noch ein
- 25 eventuell benötigter Modifikator und das zu hydrierende Edukt zudosiert.

Im Gegensatz zum konventionellen Rieselbettverfahren ist die hier gewählte senkrechte Aufstellung des Reaktorrohres nicht zwingend. In einer möglichen Ausführungsform des

- 30 Verfahrens bei hinreichender Verdünnung der Reaktanden im überkritischen Medium bzw. Lösungsmittel existiert eine nahezu homogene Phase, die bei jeder beliebigen Orientierung des Reaktorrohres über das Katalysatorbett gepumpt werden kann. Die senkrechte Aufstellung wurde hier
- 35 nur zur Vereinfachung der Beschreibung gewählt.

WO 95/22591 PCT/EP95/00456

10

Nach Durchlaufen des Reaktors gelangen die Reaktionsmedien in einen Separator (4). In diesem Separator wird das Reaktionsgemisch aus Produkt, gegebenenfalls überschüssigem Wasserstoff und überkritischem Lösungsmittel durch

- 5 Entspannen auf Drucke unterhalb des kritischen Druckes in ein Zweiphasengemisch überführt. Beim Entspannen gehen das Lösungsmittel und der Wasserstoff in den gasförmigen Zustand über, wodurch das Lösungsvermögen des Lösungsmittels praktisch auf Null verringert wird. Das
- 10 Produkt der Hydrierreaktion scheidet sich deshalb als Flüssigkeit oder Feststoff aus dem Reaktionsgemisch aus und kann damit von dem gasförmigen Lösungsmittel und dem restlichen Wasserstoff getrennt werden. Das jetzt gasförmige Lösungsmittel und der restliche Wasserstoff
- können entweder an die Atmosphäre abgegeben werden oder wieder komprimiert und in den Prozeß rezykliert werden. Das Entspannen des Reaktionsmediums nach Durchlaufen des Reaktors kann auch in mehreren Stufen unter Druckabnahme realisiert werden. Damit können die Reaktionsprodukte in
- 20 mehreren Fraktionen, je nach Löslichkeit im überkritischen Medium, abgeschieden werden.

Eine gegebenenfalls notwendige Stofftrennung z. B. durch Destillation kann damit eingespart werden.

Die Hydrierapparatur von Figur 1 wurde in den folgenden
25 Beispielen für die kontinuierliche Hydrierung von
Ethylestern verschiedener Fettsäuren eingesetzt, deren
Hauptbestandteil der Linolsäure-Ethylester war. Das Edukt
hatte im einzelnen folgende Zusammensetzung:

WO 95/22591

11

Tabelle 1: Zusammensetzung des Eduktes

	Linolsäure-Ethylester	C18:2 :	76,8 Gew%
	Ölsäure -Ethylester		
	cis-Form	C18:1(c):	13,2 Gew%
5	trans-Form	C18:1(t):	0 Gew%
	Stearinsäure-Ethylester	C18:0 :	2,7 Gew%
	Palmitinsäure-Ethylester	C16:0 :	7,3 Gew%

Als überkritisches Lösungsmittel wurde reines Kohlendioxid bzw. ein Kohlendioxid-Propan-Gasgemisch verwendet.

10 Linolsäure-Ethylester ist ein Ester der zweifach ungesättigten Linolsäure mit 18 Kohlenstoffatomen.

Die Doppelbindungen dieser Fettsäure werden in einer Folgereaktion, also nacheinander hydriert. Im Reaktionsprodukt finden sich deshalb neben Resten der

- Linolsäure C18:2 die einfach ungesättigte Ölsäure C18:1 und die vollständig gesättigte Stearinsäure C18:0. Die einfach ungesättigte Ölsäure kann in zwei isomeren Formen vorkommen, nämlich als cis-Form C18:1(c) und als trans-Form C18:1(t). Ölsäure aus natürlichen Quellen weist überwiegend die cis-Form auf. Während des Hydrierens wird die Ölsäure teilweise zur trans-Form isomerisiert.
 - Zur Analyse des Reaktionsproduktes wurde die Flüssigkeit stündlich aus dem Separator entfernt und eine Probe davon in einem Gaschromatographen untersucht und die gebildeten
- 25 Reaktionsprodukte identifiziert und quantitativ bestimmt. Aus diesen Messungen konnte die Selektivität der Bildung von Ölsäure gegenüber Stearinsäure ermittelt werden sowie der Grad der cis/trans-Isomerisierung.

Als Maß für die integrale Aktivität A der Katalysatoren in 30 dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde a) die Jodzahl-Abnahme, normiert auf eine Stunde, b) die spezifische

Jodzahl-Abnahme, normiert auf eine Stunde und 1 g aktives Metall, sowie c) die spezifische Hydrieraktivität in Anzahl der Mole Wasserstoff, die pro Gramm aktives Metall aM und pro Stunde umgesetzt wurden, aus der Jodzahl der Proben 5 berechnet. Die Jodzahl (JZ) ist ein Maß für die Anzahl der im Produkt noch nicht abgesättigten Doppelbindungen und wird in Gramm Jod, die von 100 g der Proben absorbiert werden, angegeben. Sie wird gemäß der offiziellen Methode Tg1-64 (Wijs-Methode) des A.O.C.S. bestimmt. Aus der Jod-10 zahl JZ_{Edukt} des Eduktes und der Jodzahl JZ_{Produkt} des Produktes berechnet sich die spezifische Hydrieraktivität A

$$A = \frac{(JZ_{Edukt} - JZ_{produkt}) \times \Phi}{100 \times g \text{ aM} \times M_{Jod}} \left[\frac{\text{mol } H_2}{g \text{ aM} \times h} \right]$$

= Massendurchfluß des Edukts in [g/h]

g aM Gramm aktives Metall [g]

15

Molmasse von Jod in [g Mol] M_{Jod}

Die spezifische cis/trans-Isomerisierung B wird dimensionslos angegeben als Prozent trans-Isomer im gebildeten Produkt nach GC-Analytik in Relation zur 20 Jodzahl-Abnahme.

$$B = \frac{\$ - trans - Isomer}{(JZ_{Edukt} - JZ_{Produkt})}$$

Es kamen vier verschiedene Katalysatorsysteme zum Einsatz, die mit ihren Eigenschaften in Tabelle 2 aufgeführt sind. Beim Pd/C-Katalysator handelt es sich um einen

25 Schalenkatalysator (20 µm Schale) auf einer mesoporösen Kugelkohle. Pd/OFP bezeichnet einen Palladium-Katalysator auf einem Träger aus einem organofunktionellen Polysiloxan gemäß Beispiel 2 der Patentschrift DE 41 10 706 C1.

Als Unedelmetall-Katalysator kam der kommerzielle 30 Katalysator RCH Ni 55/5 TST von Hoechst zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen Trägerkatalysator mit einem Gehalt von etwa 54 Gew.-% Nickel auf 4 Gew.-% Mangan enthaltendem Kieselguhr.

In Tabelle 2 sind die untersuchten Katalysatorsysteme durch Angaben zur Form und Größe des Trägermaterials sowie durch 5 Angaben zu seiner Porenstruktur charakterisiert. Bezüglich des Nickel-Katalysators enthält die Tabelle nur die aus den Datenblättern entnehmbaren Parameter.

Die in Tabelle 2 angegebenen Porenvolumina wurden im Falle von Mikro- und Mesoporen durch Auswertung von Stickstoff
10 Adsorptionsisothermen nach DIN 66133 bestimmt. Das Porenvolumen der Makroporen wurde durch Hg-Porosimetrie ebenfalls nach DIN 66133 ermittelt.

Tabelle 2 enthält weiterhin Angaben über die Art der Verteilung der Platingruppen-Metalle über den Querschnitt 15 der Katalysatorträger und zur Feinteiligkeit der Platingruppenmetalle gemessen durch ihre Kohlenmonoxidadsorption.

Tabelle 2 Eigenschaften der Katalysatoren

Kataly- sator	Träger	Form	Größe [mm]	Mikro	Poren Meso		total
Pd/C	С	Kugeln	0,4-0,8	0,19	0,42	0,14	0,75
Pd/OFP	OFP	Kugeln	0,3-0,8	-	1,54	0,72	2,26
Pt/OFP	OFP	Kugeln	0,4-0,8	-	1,48	0,68	2,16
Ni/SiO,	SiO,	Granulat	0,45-1,0				0,5

Kataly- sator	katalytisches Metall	Metall Verteilung	Metall Gehalt [%]	CO-Aufnahme [ml CO/g Kat]
Pd/C	Pd	20 µm Schale	0,5	0,39
Pd/OFP	Pd	20 µm Schale	1,0	0,65
Pt/OFP	Pt	durchim- prägniert	2,0	0,22
Ni/SiO ₂	Ni .	homogen	54	

Beispiel 1

Das in Tabelle 1 charakterisierte Edukt aus Ethylestern verschiedener Fettsäuren wurde erfindungsgemäß in Gegenwart eines überkritischen Mediums unter Verwendung der

- 5 Katalysatoren der Tabelle 2 bei den in Tabelle 3 angegebenen Reaktionsbedingungen hydriert. Die in Tabelle 3 angegebene Raumgeschwindigkeit (LHSV = liquid hourly space velocity) ist das stündlich pro Katalysatorvolumen dosierte Flüssigkeitsvolumen des Reaktionseduktes.
- 10 Die Ergebnisse bezüglich spezifischer Hydrieraktivität A, Jodzahl-Abnahme pro Stunde, spezifischer Jodzahl-Abnahme pro Stunde und der spezifischen cis/trans-Isomerisierung sind in Tabelle 3 aufgeführt. Tabelle 3 enthält außerdem einen Vergleich mit Rieselbetthärtungen aus verschiedenen Literaturguellen.

Wie Tabelle 3 zeigt, können in Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels in der Härtung von Fetten und Ölen, Fettsäuren bzw. Fettsäureestern mit geeigneten Katalysatoren viel bessere Aktivitäten und auch 20 geringere cis/trans-Isomerisierungen als in der bekannten kontinuierlichen Rieselbetthärtung erzielt werden. Katalysator 2 (Pd/OFP) weist bei deutlich verminderter Bildung von trans-Isomeren im Vergleich zu kommerziellen Pd/C- (Kat. 5) bzw. Ni/SiO₂- (Kat. 6) Katalysatoren 65-fach 25 bzw. 292-fach bessere metallspezifische Hydrieraktivitäten auf. In bezug auf die metallspezifische Jodzahl-Abnahme sind die Faktoren 149 bzw. 837. Auch gegenüber dem Pd/Polystyrol-Katalysator (Kat. 4) ergeben sich im erfindungsgemäßen Verfahren noch um Größenordnungen höhere 30 Aktivitäten, aber auch deutlich geringere cis/trans-Isomerisierungen. Die Pd/C- (Kat. 1) bzw. Pt/OFP- (Kat. 3) Katalysatoren weisen im erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls sehr gute Aktivitäten bzw. Selektivitäten auf,

besser als vergleichbare Katalysatoren in der Riesel-35 betthärtung (Kat. 4 - 9). Diese Ergebnisse wurden zudem WO 95/22591 PCT/EP95/00456

noch bei 60°C erzielt, während die meisten der anderen zitierten Versuche bei deutlich höherer Temperatur durchgeführt wurden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß Platin als

5 Aktivkomponente bei der Hydrierung von Fetten, Fettsäuren und Fettsäureestern wenig geeignet ist. Aus Tabelle 3 ist jedoch ersichtlich, daß der Pt/OFP-Katalysator in Gegenwart eines überkritischen Mediums oder Lösungsmittel durchaus gute Hydrieraktivitäten aufweist und sich besonders durch eine geringe Bildung von trans-Isomeren auszeichnet.

Palladium-Katalysatoren sind dagegen in der Rieselbetthärtung für die Bildung von trans-Isomeren bekannt (siehe Katalysatoren 4 und 5 in Tabelle 3). Im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren ist die Bildung von trans-Isomeren durch die Palladium-Katalysatoren jedoch stark vermindert.

Der kommerzielle Nickel-Katalysator (Katalysator 10) wurde sowohl im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren als auch im konventionellen Rieselbettverfahren eingesetzt. Im konventionellen Rieselbettverfahren wurde bei 170°C, einem 20 Wasserstoffdruck von 20 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 5 h⁻¹ gearbeitet. Im erfindungsgemäßen Verfahren konnte die Temperatur auf 120°C gesenkt werden. Trotzdem wurde eine um 25 bis 30 % höhere Hydrieraktivität bei deutlich verminderter cis/trans-Isomerisierung beobachtet.

- 25 Die Angaben in Tabelle 3 weisen den Vorteil der erfindungsgemäßen Hydrierung in Gegenwart überkritischer Medien bzw. Lösungsmittel nach. Die Katalysatoren auf OFP-Trägern mit ihrer optimalen Porenstruktur führen dabei zu besonders guten Resultaten.
- 30 Während die Katalysatoren 1,2 und 3 für technische Anwendungen des erfindungsgemäßen Hydrierverfahrens trotz ihres kleinen Partikeldurchmessers gut geeignet sind, ist das für die Katalysatoren 4, 5 und 6 bei der

konventionellen Rieselbetthärtung nicht der Fall. Ihre Partikeldurchmesser sind für dieses Verfahren zu klein und führen zu einem hohen Druckverlust im Rieselbett. Typische Korngrößen für die Anwendung im Rieselbett liegen deshalb bei 1 bis 5 mm und haben ein weiteres Absinken der spezifischen Hydrieraktivität gegenüber den Werten der Katalysatoren 4, 5 und 6 in Tabelle 3 zur Folge.

Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren arbeitet dagegen mit einem Reaktionsgemisch aus überkritischem Medium bzw.

- 10 Lösungsmittel, Wasserstoff und den zu hydrierenden Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern, welches aufgrund der überkritischen Bedingungen für das Lösungsmittel eine geringe Viskosität besitzt und deshalb auch bei kleinen Partikeldurchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 1 mm zu
- 15 keinem übermäßigen Druckverlust im Katalysatorbett führt.

Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw. Rieselbetthärtung Tabelle 3

Reaktionsparameter Quelle	bar CO2	thiom. H ₂ gemäß 1 Erfindung	Linolsäureethylester	120°C, 100 bar CO ₂ , gemäß LHSV 5 h-1 + überstöchlom. H ₂ Linolsäureethylester	20 bar H ₂ , Rieselbett- h-1 hartung iureethylester		Vol. 66 5 bar H ₂ No. 7 81	July 1989 5 bar H ₂ , 1, 81	bar H ₂ , DE 4109502	Fettsäure Dequssa AG	
Reaktion	60° C, 100	+ Uberstöchiom. H_2 LHSV 10 h^{-1}	Linolsäure	120°C, 100 bar (LHSV 5 h-1 t uberstöchlom.	170°C, 20 bar H ₂ , LHSV 5 h ⁻¹ Linolsäureethylester	100°C, 3,45 bar H ₂ LHSV 6 h ⁻¹ , Sojabohnenöl	100°C, 3,45 bar H ₂ LHSV 14 h ⁻¹ , Sojabohnenöl	150°C, 3,45 bar H ₂ , LHSV 10 h ⁻¹ , Solabohnenöl	170°C, 20 bar H ₂ , LHSV 1.07.	dest. Fetts	21,1 1 h ⁻ 1
cis/trans- Isomerisie- rung B	0,23	0,11	80,0	0,12	0,25	0,3	1,5	0,4	1	1	ı
spezifische JZ-Abnahme [1/hxg aM]	46154	209273	20909	560	470	3375	1400	250	2890	5720	0096
J2-Abnahme [1/h]	270	1151	230	512	429	270	28	250	57,8	57,2	48
Hydrier- aktivítät A	3,2	14,3	1,5	0,04	0,03	0,53	0,22	0,049	0,12	0,23	0,10
Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	0,5 % Pd/C 0,3 - 0,8 mm	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	2 % Pt/OFP 0,4 - 0,8 mm	548 N1/S1O ₂ 0,45-1,0 mm		4 % Pd/Poly- styrol 0,3 - 0,8 mm	1 % Pd/C 0,18-0,42 mm	50 % Ni/SiO ₂ 0,03 mm	2 % Pd/TiO2	2 8 Pd/C	0,5% Pd/Al ₂ O ₃
KatNr.	Ħ	8	ო	10	10	4	ν,	v	7 2	. 8	о

Beispiel 2

Mit dem Pd/OFP-Katalysator Nr. 2 von Tabelle 3 wurde ein direkter Vergleich zwischen der konventionellen Rieselbetthärtung und der erfindungsgemäßen Härtung in 5 Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels durchgeführt.

Beide Versuche wurden unter exakt gleichen Reaktionsbedingungen in der beschrieben Hydrierapparatur vorgenommen. Zur Simulation der konventionellen Rieselbett-10 härtung wurde das überkritische Lösungsmittel CO₂ durch Stickstoff ersetzt. Die Raumgeschwindigkeit (LHSV) bei den Versuchen war jeweils 15 h⁻¹. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Der Pd/OFP-Katalysator liefert auch in der konventionellen
15 Rieselbetthärtung unter erhöhtem Stickstoffdruck sehr gute
Aktivitäten und weist eine geringe Neigung zur Bildung von
trans-Isomeren auf. Das liegt an den guten Diffusionseigenschaften des OFP-Trägers mit seiner nur aus Meso- und
Makroporen bestehenden Porenstruktur.

20 Im erfindungsgemäßen Hydrierverfahren in Gegenwart eines überkritischen Mediums bzw. Lösungsmittels werden mit dem selben Katalysator jedoch noch wesentlich bessere Leistungsdaten erzielt.

Vergleich des erfindungsgemäßen Härtungsverfahrens unter überkritischen Bedingungen mit der konventionellen Rieselbetthärtung Tabelle

KatNr. bezeichnung/ Korndurch- al	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [1/h]	spezifische JZ-Abnahme [1/hxg aM]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter	Verfahren
1	22,8	1821	331091	0,078	60° C, 100 bar CO ₂ + überstöchlom. H ₂	nach
					LHSV 15 h ⁻¹	Erfindung
					Linolsäureethylester	
	9,2	730,5	132818	0,226	s.o. jedoch N_2 anstelle von ${\rm CO}_2$	konventio- nelles Rieselbett

Beispiel 3

In einer dritten Versuchsreihe wurde die Abhängigkeit der Hydrieraktivität und der cis/trans-Isomerisierung von der Raumgeschwindigkeit bestimmt. Die Tabelle 5 enthält die 5 Ergebnisse für die Raumgeschwindigkeiten (LHSV) 5, 10, 15, 30 und 60 h⁻¹.

Konventionelle Rieselbetthärtungen sind diffusionslimitiert, d. h. die Hydrierbarkeit wird durch die
Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden an die katalytisch
aktiven Zentren und von ihnen weg begrenzt. Eine Erhöhung
der Raumgeschwindigkeit führt deshalb zu keiner stärkeren
katalytischen Umsetzung. Die Ergebnisse der Tabelle 5
zeigen dagegen, daß das erfindungsgemäße Hydrierverfahren
selbst bei Raumgeschwindigkeiten von 60 h-1 noch kinetisch
kontrolliert ist, d. h. die katalytische Umsetzung wird
nicht durch Diffusionsprozesse im Katalysator begrenzt,
sondern hängt nur davon ab, mit welcher Geschwindigkeit das
Reaktionsgemisch dem Katalysatorbett zugeführt wird.

Die Katalysatoraktivität nimmt daher mit steigender
20 Raumgeschwindigkeit linear zu. Parallel dazu wird eine
verminderte Bildung von trans-Isomeren beobachtet.

Oberhalb einer Raumgeschwindigkeit von 15 h⁻¹ nimmt die Katalysatoraktivität nicht mehr linear jedoch noch deutlich zu. Gleichzeitig werden geringfügig mehr trans-Isomere 25 gebildet.

Abhängigkeit der Aktivität und cis/trans-Isomerisierung von der Raumgeschwindigkeit bei der überkritischen Hydrierung mit Pd/OFP Tabelle

	KatNr. bezeichnung/ Korndurch- messer	LHSV [h ⁻¹]	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [h-1]	spezifische JZ-Abnahme [1/h·gaM]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Reaktionsparameter
	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	r.	6,7	929	95636	0,161	60°C, 100 bar CO ₂ + Uberstöchiom. H ₂
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	10	14,3	1151	209273	0,105	60° C, 100 bar CO ₂ + Uberstöchiom. H ₂ Linolsäureethylester
2	1 % Pd/OFP 0,4 - 0,8 mm	15	22,8	1821	331091	0,078	60°C, 100 bar CO ₂ + überstöchiom. H ₂ Linolsäureethylester
	=	30	35,0	2581	566500	0,199	=
	=	09	52,3	3862	847650	0,280	ı

22

Beispiel 4

In einem Verfahrensvergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und der klassischen Rieselbetthärtung wurde Katalysator 2 zur selektiven Härtung von Sonnenblumenöl eingesetzt. Das eingesetzte Sonnenblumenöl wies folgende Zusammensetzung auf:

C_{18:3} : 1 Gew.-% C_{18:2} : 64,8 Gew.-% C_{18:1} : 21,0 Gew.-%

10 Rest : gesättigte Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge

Als überkritisches Lösungsmittel wurde ein Gasgemisch aus 75 Vol.-% Kohlendioxid und 25 Vol.-% Propan eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 6 dargestellt.

- 15 Auch in der selektiven Härtung von Triglyderiden (hier: Sonnenblumenöl) zeigt sich die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch hinsichtlich der Selektivität. Die Erhöhung der Hydrieraktivität mit der Raumgeschwindigkeit
- 20 (LHSV) deutet darauf hin, daß die Reaktion nicht durch den Stofftransport limitiert ist. Es können ähnliche Hydrier-kapazitäten wie in der selektiven Härtung von Linolsäure-ethylestern (s. Tabelle 5) erzielt werden.

Beispiel 5

- 25 In einem weiteren Verfahrensvergleich zwischen dem erfindungsgemäßen Verfahren und der klassischen Rieselbetthärtung wurden die Katalysatoren 2 und 10 zur Durchhärtung von Fettsäure eingesetzt. Die eingesetzte Fettsäure hatte die Jodzahl von 88,1 und eine Säurezahl von 202,0. Sie wies
- 30 folgende Zusammensetzung auf:

C_{18:2} : 14,5 Gew.-% C_{18:1} : 77,5 Gew.-%

Rest : gesättigte Fettsäuren mit unterschiedlicher Kettenlänge

Die Säurezahl (SZ) dient zur Bestimmung des Gehalts an freien organischen Säuren in Fetten (Vorschrift s. Deutsches Arzneibuch 7. Auflg., 1968) und ist ein Maß für die Selektivität der Härtung. Die Säurezahl sollte während der Härtung möglichst konstant bleiben. Lediglich die Jodzahl (JZ) als Maßzahl für den Gehalt an ungesättigten Fettsäuren in Fetten sollte reduziert werden. Ziel der technischen Härtung ist die Verminderung der Jodzahl bis auf Werte unter 1 zur Verbesserung von Farbe, Geruch und Hitzestabilität

Mit dem Pd/OFP-Katalysator (siehe Tabelle 7) können in Gegenwart einer überkritischen Phase nahezu dreifach höhere
15 Hydrieraktivitäten erzielt werden als in der Rieselbettphase.
Auch die Säurezahl als Maßzahl für die Selektivität der Härtung bleibt in der überkritischen Härtung, offensichtlich durch die deutlich niedrigere Temperatur bedingt, auf einem höheren Niveau.

- 20 Die Hydrieraktivitäten des Pd/OFP-Katalysators in Gegenwart einer überkritischen Phase sind 34 - 79-fach höher als im Vergleich mit klassischen Katalysatoren (Nr. 7, 8 und 9) in der Rieselbettphase. Die Säurezahlen können in diesem Vergleich nicht berücksichtigt werden, da Fettsäuren 25 unterschiedlicher Qualität mit unterschiedlichen Säurezahlen eingesetzt wurden.
 - Auch bei einer Raumgeschwindigkeit (LHSV) von $6.2\ h^{-1}$ lassen sich mit dem 1 % Pd/OFP-Katalysator noch Jodzahlen deutlich unter 1 erzielen.
- 30 Selbst mit klassischen Ni/SiO₂-Katalysatoren können in Gegenwart einer überkritischen Phase höhere Aktivitäten und Selektivitäten erzielt werden. Entscheidend hierfür ist wahrscheinlich die Reaktionsführung bei deutlich geringerer

Temperatur, die eine verminderte Desaktivierung durch Nickel-Seifenbildung zur Folge hat.

Beispiel 6

Zur selektiven Härtung von Linolsäureethylester sowohl in der Rieselbettphase als auch in dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Cordierit Monolith mit einem Aluminiumoxid-Washcoat und einer Palladium-Belegung eingesetzt. Die Zellenzahl des Monolithen betrug 400 CPSI, entsprechend ca. 62 Zellen/cm². Der eingesetzte Monolith wies bei einem Katalysatorvolumen von 8,6 ml eine Pd-Belegung von 78 mg auf.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich bei deutlich niedrigerer Temperatur sowohl eine höhere Aktivität als auch eine höhere Selektivität (niedrigere cis/trans-

15 Isomerisierung) als in der Rieselbettphase erzielen.

Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw. Rieselbetthärtung von Sonnenblumenöl ဖ Tabelle

Verfahren	gemäß Erfindung	gemäß Erfindung	Rieselbett
Reaktionsparameter	60°C, 100 bar CO ₂ /Propan + uberstöchiom. H, LHSV 16,7 h ⁻¹	s.o., LHSV 26,3 h ⁻¹	60°C, 5 bar H, LHSV 14,9 h-1
cis/trans- Isomerisie- rung B	0,27	0,21	0,32
spezifische JZ-Abnahme [1/h·gaM]	209900	301100	24600
JZ-Abnahme [h ⁻¹]	1087	1559	127,4
Hydrier- aktivität A	14,9	21,4	3,5
Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	1,0% Pd/OFP	Ε	z.
KatNr.	2	2	2

Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw. Rieselbetthärtung bei der Durchhärtung von Fettsäuren mit einer anfänglichen Jodzahl von 88,1 und einer Säurezahl von 202,0 Tabelle 7

Säure- Reaktionsparameter Verfahren zahl	200,8 120°C, 140 bar CO2, gemäß überstöchiom. H, Erfindung LHSV 6,2 h ⁻¹	197,8 170°C, 20 bar H ₂ , Rieselbett LHSV 5,0 h ⁻¹	198,3 120°C, 140 bar CO ₂ , gemäß überstöchiom. H, Erfindung LHSV 5,0 h ⁻¹	197,2 170°C, 20 bar H, Rieselbett LHSV 5,0 h ⁻¹	202,6 170°C, 20 bar H, gemäß LHSV 1,07 h ⁻¹ DE 41 00 502	203,4 dest. Fettsäure	- 60°C, 21,1 bar H ₂ gemäß LHSV 1 h ⁻¹ DOS
End- S# Jodzahl 2	0,29 20	42,1 19	22,3 19	23,5 19	0,16 20	0,74 20	39
spezifische JZ-Abnahme [1/h · gaM]	112700	42000	420	223	2890	5720	0096
JZ-Abnahme [1/h]	458	191	387	203	57,8	57,2	48
Hydrier- aktivität A	6,7	2,7	0,03	0,01	0,12	0,23	0,10
Katalysator- bezeichnung/ Korndurch- messer	1% Pd/OFP 0,4-0,8 mm	=	54% N1/SiO, 0,45-1,0 mm	=	28 Pd/TiO ₂	28 Pd/C	0,58 Pd/Al2O3
. KatNr.	7	5	10	10	7	60	6

Vergleich verschiedener Katalysatorsysteme in der überkritischen bzw. Rieselbetthärtung Tabelle 8

Katalysator-						:
 KatNr. bezeichnung/ Korndurch- messer	Hydrier- aktivität A	JZ-Abnahme [h ⁻¹]	spezifische JZ-Abnahme [1/h·gaM]	cis/trans- Isomerisie- rung B	Keaktionsparameter	Vertanren
Pd-Monolith	2,00	530	089	0,27	60°C, 100 bar CO, uberstöchlometrisch H, LHSV 10 h ⁻¹ Linolsäurethylester	gemäß Erfindung
n.	1,79	472	6058	0,38	170°C, 20 bar H ₂ , LHSV 10 h ⁻¹ Linolsäureethylester	Rieselbett- bedingungen

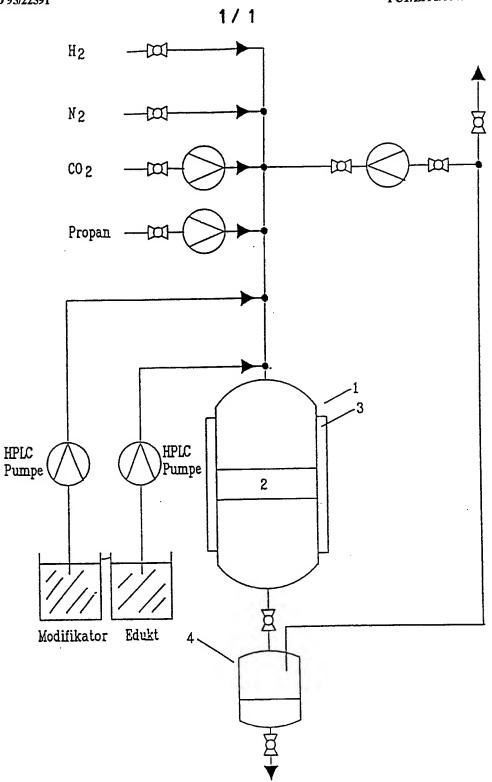
Härten von Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern

Patentansprüche

- Verfahren zum kontinuierlichen Hydrieren von ungesättigten Fetten, Fettsäuren oder Fettsäureestern an einem geformten Katalysator im Festbett, dad urch gekennzeit chnet, daß die Fette, Fettsäuren oder Fettsäureester zusammen mit dem für die Hydrierung benötigten Wasserstoff und in Gegenwart eines überkritischen Mediums oder Lösungsmittels an einem Katalysator umgesetzt werden und daß anschließend die Fette oder Fettsäuren durch Entspannen des überkritischen Mediums bzw.
 Lösungsmittels von diesem abgetrennt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 daß die Hydrierung am Katalysator bei Temperaturen
 zwischen der kritischen Temperatur T_{kr} des Lösungs mittels und 7 · T_{kr}, und bei Drucken zwischen dem
 0,8-fachen des kritischen Drucks P_{kr} des Lösungsmittels
 und 6 · P_{kr}, durchgeführt wird.
- Verfahren nach Anspruch 2,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 daß als Lösungsmittel überkritisches Kohlendioxid,
 Stickstoffmonoxid, Distickstoffmonoxid, Propan oder
 Pentan oder binäre oder ternäre Gemische davon,
 gegebenenfalls unter Zusatz von Modifikatoren,
 verwendet werden.

5

- 4. Verfahren nach Anspruch 3,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 daß als Katalysatoren Platingruppenmetalle, Nickel oder
 Kupfer gegebenenfalls zusammen mit Promotoren auf
 geformten Trägern eingesetzt werden.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4,
 dad urch gekennzeichnet,
 daß die Träger kugelförmig sind und Durchmesser im
 Bereich zwischen 0,1 und 3,0 mm aufweisen und daß die
 Platingruppenmetalle auf diesen Trägern in einer
 äußeren Schale mit einer Dicke von 10 bis 40 µm
 aufgebracht sind.
- Verfahren nach Anspruch 5,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 daß es sich bei dem Material der Träger um Organosiloxan-Polykondensate, um Organosiloxanamin-Copolykondensate oder um polymere, sekundäre und/oder tertiäre Organosiloxanaminverbindungen handelt.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 3,
- dad urch gekennzeichnet,
 daß der Katalysator als Beschichtung auf einem inerten
 monolithischen Tragkörper in Form einer Schaumkeramik
 oder eines metallischen oder keramischen Wabenkörpers
 aufgebracht ist.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 3,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
 daß der Katalysator zu einem monolithischen Wabenkörper
 verformt ist.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten al Application No PCT/EP 95/00456

		PCI/EP 95	/00456
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11C3/12		•	
According to International Patent Classification (IPC) or	to both national electrification and IPC		
3. FIELDS SEARCHED	to don nadonal classification and tre		···
Minimum documentation searched (classification system IPC 6 C11C	followed by classification symbols)		
Occumentation searched other than minimum documentat	tion to the extent that such documents are in	cluded in the fields so	carched
Electronic data base consulted during the international sea	arch (name of data base and, where practical	, search terms used)	
TO DO CHARLES CONTRIBERD TO BE BEI EVANT			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where			Relevant to claim No.
acgory Channi of document, with marches, where	appropriate, or the recovant passages		
P,A WO,A,94 06738 (UNICHE March 1994 see page 4, line 23 - see page 5, line 19 - see claims 1,2,5,6,13	line 29 line 25		1,3,4
GB,A,1 481 958 (COAL August 1977 see page 1, line 42 - see claim 1		·	1
	-/		
V Further documents are listed in the continuation of	f box C. Y Patent family	members are listed i	n annex.
X Further documents are listed in the continuation of Special categories of cited documents:	f box C. Patent family T later document p		
A' document defining the general state of the art which considered to be of particular relevance E' earlier document but published on or after the interns filing date L' document which may throw doubts on priority claims which is cited to establish the publication date of an citation or other special reason (as specified)	is not cited to understa invention ational "X" document of part cannot be consider "Y" document of part cannot be considered.	and not in conflict with the principle or the circular relevance; the tered novel or cannot the tered novel or cannot circular relevance; the lered to involve an in-	th the application but ecry underlying the claimed invention be considered to current is taken alone claimed invention ventive step when the
O' document referring to an oral disclosure, use, exhibit other means P' document published prior to the international filing of later than the priority date claimed	ments, such com	ibined with one or mo bination being obviou er of the same patent	is to a person skilled
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of	of the international se	arch report
16 May 1995		3	1/05/95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Paten NL - 2280 HV Rijswijk			
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo r Fax: (+ 31-70) 340-3016	Dekeir	el, M	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/EP 95/00456

	PC1/EP 95/00456
(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Industration dairy No.
ategory Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DATABASE FSTA INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANFURT/MAIN, DE 73-07-N0360, N.G. KRUPENYA ET AL. 'Selectivity of the hydrogenation of cottonseed oil in saturated hydrocarbons, on a stationary catalyzer' see abstract & IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII, PISHCHEVAYA TEKHNOLOGIYA, no. 3, 1972 pages 67-69,	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten. al Application No PCT/EP 95/00456

Patent document cited in search report	Publication date	Patent memb		Publication date
WO-A-9406738	31-03-94	AU-B-	4957193	12-04-94
GB-A-1481958	03-08-77	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00456

A. KLASSI IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C11C3/12			
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	essifikation und der IPK		
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchier IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C11C	le)		
Recherchier	Recherchierte aber nicht zum Mindestprüßtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gehiete fallen			
			Such heariffe)	
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
C. ALS W	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
P,A	WO,A,94 06738 (UNICHEMA CHEMIE B.V.) 31.März 1994 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 29		1,3,4	
:	siehe Seite 5, Zeile 19 - Zeile 25 siehe Ansprüche 1,2,5,6,13			
A	GB,A,1 481 958 (COAL INDUSTRY(PATENTS)) 3.August 1977 siehe Seite 1, Zeile 42 - Zeile 85 siehe Anspruch 1			
		/ 		
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu gentrehmen				
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlicht worden ist und mit der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindur veröffentlichung von besonderer Bedeutung incht veröffentlichung von besonderer Bedeutung veröffentlichung veröffentlichung von besonderer Bedeutung veröffentlichung veröff				
ausgeführt) O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beansmitchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist dem beansmitchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist				
	Abschlusses der internationalen Recherche 16. Mai 1995	Absendedatum des internationalen Re	/ 0 5 / 9 5	
<u> </u>	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter		
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Far: (+31-70) 340-3016	Dekeirel, M		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00456

		PCI/EP 95	700430
C.(Fortsetzu	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	nenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE FSTA INTERNATIONAL FOOD INFORMATION SERVICE (IFIS), FRANFURT/MAIN, DE 73-07-N0360, N.G. KRUPENYA ET AL. 'Selectivity of the hydrogenation of cottonseed oil in saturated hydrocarbons, on a stationary catalyzer' siehe Zusammenfassung & IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENII, PISHCHEVAYA TEKHNOLOGIYA, Nr. 3, 1972 Seiten 67-69,		1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. ales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00456

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9406738	31-03-94	AU-B- 4957193	12-04-94
GB-A-1481958	03-08-77	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/218 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)